

METHOD FOR PRODUCING N-SUBSTITUTED IMIDAZOLE

Patent number: JP2003313172
Publication date: 2003-11-06
Inventor: TAKAHASHI FUMIHARU; YOSHIMURA HIROYUKI
Applicant: TOSOH CORP
Classification:
- international: C07D233/58; C07B61/00; C07D233/00; C07B61/00;
(IPC1-7): C07B61/00; C07D233/58
- european:
Application number: JP20020120563 20020423
Priority number(s): JP20020120563 20020423

Report a data error here

BEST AVAILABLE COPY

Abstract of **JP2003313172**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an N-substituted imidazole and a method for producing a quaternary ammonium salt by using the same.

SOLUTION: A nitrile compound represented by the formula (1) $R-CH_2-CN$ (1) (wherein R is H, an aliphatic, aromatic or arylalkyl group) and an N-substituted 1,2-diamine represented by the formula (2)

$H_2N-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ (2) (wherein

R and R' are each independently H, an aliphatic, aromatic or arylalkyl group; R'' is an aliphatic, aromatic or arylalkyl group) are allowed to react with each other in the presence of a metal oxide, a metal salt, an organic acid or a solid acid as a catalyst to form an N-substituted imidazoline. Then, the N-substituted imidazoline is dehydrogenated in the presence of one or more kinds of catalysts selected from the group consisting of nickel, palladium, platinum and copper.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

TR-418

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-313172
(P2003-313172A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 7 D 233/58		C 0 7 D 233/58	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-120563(P2002-120563)

(22) 出願日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 高橋 史治

山口県新南陽市政所4丁目5番5-202号

(72) 発明者 吉村 浩幸

山口県新南陽市政所3丁目9-10

Fターム (参考) 4H039 CA42 CH20

(54) 【発明の名称】 N-置換イミダゾール化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 下記一般式 (1)

 R^1CN (1)

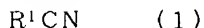
(式中、 R^1 は、水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表す。) で表されるニトリル化合物と下記一般式 (2)

 $H_2NCHR^2CHR^3NHR^4$ (2)

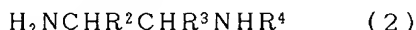
(式中、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表し、また R^4 は脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族の基を表す。) で表されるN-置換1, 2-ジアミンを、触媒として、金属酸化物、金属塩、有機酸又は固体酸の存在下に反応させて得られるN-置換イミダゾリン化合物を、ニッケル、パラジウム、白金及び銅からなる群より選ばれる1種又は2種以上を触媒として加熱し脱水素する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)



(式中、 R^1 は、水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表す。)で示されるニトリル化合物と、下記一般式(2)



(式中、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表し、 R^4 は脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族の基を表す。)で示されるN-置換1, 2-ジアミンを、触媒として金属酸化物、金属塩、有機酸又は固体酸の存在下に反応させて得られるN-置換イミダゾリン化合物を、ニッケル、パラジウム、白金及び銅からなる群より選ばれる1種又は2種以上を触媒として加熱し脱水素することを特徴とするN-置換イミダゾール化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式(1)において、置換基 R^1 が、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表すことを特徴とする請求項1に記載のN-置換イミダゾール化合物の製造方法。

【請求項3】 一般式(2)において、置換基 R^2 及び R^3 が各々独立して水素、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表し、置換基 R^4 が炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表すことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のN-置換イミダゾール化合物の製造方法。

【請求項4】 N-置換イミダゾリン化合物の製造と、N-置換イミダゾール化合物の製造を、同一のアルコール存在下で連続的に実施することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のN-置換イミダゾール化合物の製造方法。

【請求項5】 アルコールが、炭素数1~4の脂肪族アルコールであることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の方法で得られるN-置換イミダゾール化合物を、該N-置換イミダゾール化合物のN-置換基とは異なる置換基を有する4級化剤を用いて4級化することを特徴とする第4級イミダゾリウム塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はN-置換イミダゾール化合物の製造方法、及びそれを用いた第4級イミダゾリウム塩の製造方法に関する。

【0002】N-置換イミダゾール化合物はエポキシ硬化促進剤として利用することができる。またN-置換イミダゾール化合物を該N-置換イミダゾール化合物のN

-置換基とは異なる置換基を有する4級化剤を用いて4級化することにより、非対称第4級イミダゾリウム塩が得られる。この非対称第4級イミダゾリウム塩は、特定のアニオン種を選定することにより電解質やイオン性液体として利用することができる。

【0003】

【従来の技術】従来、N-置換イミダゾール化合物の製造方法としてはイミダゾール中の窒素原子に結合した活性水素にハロゲン化アルキルを反応させる方法が知られている。しかし、この方法では、反応物がN-置換イミダゾールとN, N'-2置換イミダゾールとの混合物となり、N-置換イミダゾールの収率が低下するといった問題がある。

【0004】これを改良した方法として、特公昭43-12354号公報には、塩基性物質の存在下でイミダゾールとハロゲン化アルキルを反応させる方法が開示されている。又はロゲン化アルキルよりもアルキル化能の低い炭酸ジエステルを利用する試みもある。具体的には、イミダゾールと炭酸ジメチルを反応させてN-メチルイミダゾールを得る方法も提案されている(特開平9-169737号公報参照)。

【0005】

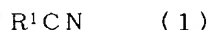
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、塩基性物質の存在下でイミダゾールとハロゲン化アルキルを反応させた場合、大量の副生成物が発生するため、これを除去する余分な工程が必要となる。一方、炭酸ジメチルを使ってメチル化する方法は、比較的高い選択率でN-メチルイミダゾールを得ることができるが、メチル化以外のアルキル化を実施する場合、例えば、炭酸ジエチルは高価であり、工業的に入手することが困難である。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、容易にかつ高収率でN-置換イミダゾール化合物を製造できる方法を提供することである。

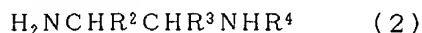
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らはN-置換イミダゾール化合物の製造方法について鋭意検討した結果、ニトリル化合物とN-置換1, 2-ジアミンを反応させて得られるN-置換イミダゾリン化合物を脱水素することによりN-置換イミダゾール化合物が容易にかつ高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記一般式(1)



(式中、 R^1 は、水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表す。)で示されるニトリル化合物と下記一般式(2)



(式中、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表し、 R^4 は脂肪

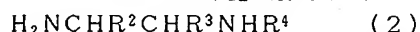
族、芳香族又は芳香脂肪族の基を表す。)で示されるN-置換1, 2-ジアミンを、触媒として金属酸化物、金属塩、有機酸又は固体酸の存在下に反応させて得られるN-置換イミダゾリン化合物を、ニッケル、パラジウム、白金及び銅からなる群より選ばれる1種又は2種以上を触媒として加熱し脱水素することを特徴とするN-置換イミダゾール化合物の製造方法である。

【0009】以下本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】本発明の方法において使用される原料化合物は、ニトリル化合物とN-置換1, 2-ジアミンである。

【0011】本発明の方法において、ニトリル化合物は上記一般式(1)で示される化合物であり、置換基 R^1 としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましい。上記一般式(1)で示されるニトリル化合物としては特に限定されるものではないが、具体的には、青酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、フェニルアセトニトリル、トルニトリル、ベンゾニトリル、メチルベンゾニトリル、ジメチルベンゾニトリル、メトキシベンゾニトリル、ジメチルベンゾニトリル、ナフトニトリル、シアノピリジン等が例示されるが、取り扱いやすさ、反応性の観点からアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルが好ましく、特にアセトニトリルが好ましい。

【0012】また、本発明の方法において、N-置換1, 2-ジアミンは下記一般式(2)



(式中、 R^2 、 R^3 は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族若しくは芳香脂肪族の基を表し、 R^4 は脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族の基を表す。)で示される化合物である。

【0013】本発明の方法において、上記一般式(2)で示されるN-置換1, 2-ジアミンとしては特に限定されるものではないが、置換基 R^2 及び R^3 としては、各々独立して水素、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が、置換基 R^4 としては、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1~4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、具体的には、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N-ブチルエチレンジアミン、N-イソブチルエチレンジアミン、N-ペンシルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミン、N-メトキシフェニルエチレンジアミン、N-ジメチルフェニルエチレンジアミン、N-トリルエチレンジアミン、さらには上記化合物中のエチレンジアミンを1, 2-プロパンジアミンに置換えたも

の等が例示される。これらのうち、反応性の観点からN-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン及びN-メチルプロパンジアミン、N-エチルプロパンジアミン、N-プロピルプロパンジアミンが好ましく、さらに好ましくはN-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミンである。

【0014】本発明の方法においては、まず、上記一般式(1)で示されるニトリル化合物と、上記一般式

(2)で示されるN-置換1, 2-ジアミンを触媒の存在下に反応させる。この際使用される触媒としては、金属酸化物、金属塩、有機酸又は固体酸を使用することができる。金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化銀、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化鉛、酸化ラタン、酸化セリウム等が挙げられる。また、金属塩としては、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、マンガン塩、アルミニウム塩、スズ塩、水銀塩、クロム塩、カドミウム塩を使用することができる。これらの塩は塩化物塩等の無機酸塩、酢酸塩等の有機酸塩のいずれを使用してもよい。また、有機酸としては、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、塩化アンモニウム、酢酸、フタル酸等が挙げられる。さらに固体酸としてはナフィオンやゼオライトベータ等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよいし、混合して使用してもよい。これらの触媒のうち、触媒活性の観点から、メタンスルホン酸、塩化アンモニウム、酢酸亜鉛、又は酸化亜鉛と酢酸の混合触媒が好ましい。

【0015】本発明の前記方法において、ニトリル化合物とN-置換1, 2-ジアミンの使用量は化学当量又は一方の過剰で反応を行うことができる。

【0016】本発明の前記方法において、触媒の使用量はN-置換1, 2-ジアミン1モルに対して通常0.001~0.1モルの割合で用いる。

【0017】本発明の前記方法において、ニトリル化合物とN-置換1, 2-ジアミンの反応は、金属酸化物、金属塩、有機酸又は固体酸を触媒として、常圧又は加圧下に、バッチ反応で又は連続反応で行うことができる。この反応では、反応中にアンモニアが生成するため反応圧力が上昇するが、このアンモニアは反応途中で除去することもできるし、反応が終了してから除去することもできる。また、反応は100℃~250℃の温度範囲で行うことができる。100℃未満では反応は実用的でないほど遅く、250℃以上ではアミン類の分解が生じ、N-置換イミダゾリン化合物の収率が低下する。

【0018】本発明の前記方法において、溶媒は使用し

なくてもよいが、温度を下げた場合、反応液の粘度が上昇することがあるので、溶媒を用いることが好ましい。溶媒は反応条件に不活性なものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、アルコール類、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等であるが、水等、イミダゾリン化合物を分解するものの使用は好ましくない。これら溶媒のうち、次の脱水素反応工程で本発明の金属触媒を活性化させる効果のあるアルコール類が好ましい。すなわち、アルコール溶媒を用いることで、N-置換イミダゾリン化合物を製造した後、そのままの反応液で本発明の金属触媒を導入することにより脱水素反応を連続的に効率良く行うことができる。アルコール類としては、溶媒除去の観点から、炭素数1~4の脂肪族アルコール、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、t-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール等が好ましく、沸点の低いメタノールが特に好ましい。

【0019】溶媒量としては、得られるN-置換イミダゾリン化合物に対して重量比で0.1~10の範囲になるように反応を行うことが好ましい。0.1未満ではイミダゾリン類の粘度が上昇する恐れがあり、10を超えても溶媒を増加させた効果は小さい。

【0020】反応生成物であるN-置換イミダゾリン化合物は、精製しても、又は精製せずに次の反応工程に使用してもよい。N-置換イミダゾリン化合物の精製方法は蒸留、再結晶等種々の方法が知られているが、どの方法を用いても一向に差支えない。

【0021】本発明の方法においては、前記工程で得られたN-置換イミダゾリン化合物を脱水素反応してN-置換イミダゾール化合物を得る。この際、ニッケル、パラジウム、白金及び銅からなる群より選ばれる1種又は2種以上を触媒として、加熱し、脱水素する必要がある。

【0022】触媒としては高活性であることからニッケルが好ましく、さらに、ニッケルとしては安定化ニッケル、ラネーニッケル、フレークニッケル等を使用することができる。触媒の形態は反応形式によって最適なものを選べばよく、粉末で使用してもよいし、成形して使用してもよい。

【0023】本発明の方法において、N-置換イミダゾリン化合物を脱水素する際、使用される触媒量はN-置換イミダゾリン化合物に対して0.1~20重量%の範囲で反応を行うことが好ましい。0.1重量%未満であると反応速度が遅くなるため未反応のN-置換イミダゾリン化合物の分解が生じ、N-置換イミダゾール化合物の収率が低下する場合がある。20重量%を超えても触媒を増加させた効果は小さい。

【0024】本発明の脱水素反応は、副生成物及び着色防止を考慮して、水素や、窒素、ヘリウム、アルゴン等

の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましく、通常、反応を行う前にこれらのガスで反応器を置換し、あるいは反応中にこれらのガスを通気して行われる。

【0025】本発明の脱水素反応において、反応温度は100℃~250℃の範囲で行うことが好ましい。100℃未満では反応は非常に遅いため実用的ではなく、250℃を超える温度では、原料、生成物の分解が生じることがある。この反応は反応中に水素が生成するため、反応圧力が上昇する。この水素は反応途中で除去してもしなくてもよいが除去することが好ましい。

【0026】本発明の脱水素反応において、反応は溶媒の存在下で行うことが好ましい。溶媒としては反応条件に不活性なものであれば特に制限がないが、工業的にはN-置換イミダゾリンの良溶媒であるアルコール類が好ましく、溶媒除去の観点から炭素数10以下のアルコール、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、t-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-アミルアルコール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が例示される。

【0027】本発明の脱水素反応における溶媒量としては、N-置換イミダゾリン化合物に対して重量比で0.1~10の範囲で反応を行うことが好ましい。0.1未満ではイミダゾリン類が固結する恐れがあり、10を超えても溶媒を増加させた効果は小さい。

【0028】本発明の方法において、得られたN-置換イミダゾール化合物は4級化剤を用いて4級化し、第4級イミダゾリウム塩を製造することができる。

【0029】本発明の方法における4級化剤としては、本発明の方法で得られるN-置換イミダゾール化合物中のN-置換基〔一般式(2)において、置換基R⁴〕と異なる置換基を有する4級化剤を用いる必要があり、炭素数が1~20好ましくは1~12のものを使用することができる。具体例としては以下のものが挙げられる。

【0030】炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル、炭酸メチル-i-プロピル、炭酸ジ-i-プロピル、炭酸メチル-n-プロピル、炭酸ジ-n-プロピル、炭酸ジ-n-ブチル、炭酸ジ-i-ブチル、炭酸ジ-t-ブチル、炭酸ジ-sec-ブチル、炭酸ジベンチル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジヘプチル、炭酸ジオクチル、炭酸ジベンジル等の炭酸ジアルキル類、硫酸ジメチル、硫酸メチルエチル、硫酸ジエチル、硫酸メチル-i-プロピル、硫酸ジ-i-プロピル、硫酸メチル-n-プロピル、硫酸ジ-n-プロピル、硫酸ジ-n-ブチル、硫酸ジ-i-ブチル、硫酸ジ-t-ブチル、硫酸ジ-sec-ブチル、硫酸ジベンチル、硫酸ジヘキシル、硫酸ジヘプチル、硫酸ジオクチル、硫酸ジベンジル等の硫酸ジアルキル類、亜硫酸ジメチル、亜硫酸メチルエチル、亜硫酸ジエチル、亜硫酸メチル-i-プロピル、亜

硫酸ジ-*i*-プロピル、亜硫酸メチル-*n*-プロピル、硫酸ジ-*n*-プロピル、亜硫酸ジ-*n*-プロピル、硫酸ジ-*i*-ブチル、亜硫酸ジ-*t*-ブチル、亜硫酸ジ-*sec*-ブチル、亜硫酸ジベンチル、亜硫酸ジヘキシル、亜硫酸ジヘプチル、亜硫酸ジオクチル、亜硫酸ジベンジル等の亜硫酸ジアルキル類、塩化メチル、塩化エチル、塩化*n*-プロピル、塩化*i*-プロピル、塩化*n*-ブチル、塩化*i*-ブチル、塩化*t*-ブチル、塩化*sec*-ブチル、塩化ベンチル、塩化ヘキシル、塩化ヘプチル、塩化オクチル、塩化ベンジル、及びこれらの塩素を臭素、ヨウ素に置換えたもの等のアルキルハライド類、フタル酸メチル、安息香酸メチル、サリチル酸メチル、メタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロ酢酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸メチル、フタル酸エチル、安息香酸エチル、サリチル酸エチル、メタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロ酢酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸エチル等のアルキル有機酸等を例示することができる。

【0031】これらのうち4級化後、所望の対アニオンに容易に交換でき、かつ不純物混入のおそれがないのは炭酸ジアルキル類であり、これらのうち、炭酸ジメチルが特に好ましい。また、反応速度の観点から好ましいのは硫酸ジアルキル類やアルキルハライド類であり、これらのうち、硫酸ジメチル、塩化メチル、臭化メチルが好ましい。これらは用途、製造プロセスの観点から必要に応じて使い分けることができる。

【0032】本発明の方法において、*N*-置換イミダゾール化合物と4級化剤のモル比は特に制限がないが、反応を完結させるために4級化剤が過剰量のほうがよい。通常、*N*-置換イミダゾール化合物：4級化剤＝1：3～1：1であり、好ましくは1：2～1：1である。

【0033】本発明の方法において、*N*-置換イミダゾール化合物と4級化剤との反応は、溶媒を用いてもよく、その溶媒としては4級化剤に対して反応しないか又は反応しにくいものなら何でもよい。反応速度の観点から一般的に極性を有する有機溶媒が好ましく、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル等のニトリル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホキシド類、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類、その他、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類や1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の複素環式溶媒等を例示することができる。4級化剤によって最適な溶媒は変わってくるが、一般的にメタノール、アセトニトリルが好ましい。

【0034】*N*-置換イミダゾール化合物と4級化剤との反応における溶媒の使用量は、特に限定するものではないが、溶媒を使用する場合、反応速度、反応熱の除去性を考慮すると*N*-置換イミダゾール化合物に対する重量比で10倍以下にすることが好ましい。10を越えても溶媒を増やした効果は小さい。

【0035】*N*-置換イミダゾール化合物と4級化剤との反応は、常圧下で行っても、加圧下で行ってもよいが、低沸点の4級化剤を用いる場合は加圧化で行ったほうが好ましい。

【0036】*N*-置換イミダゾール化合物と4級化剤との反応において、反応温度は、常圧で行う場合は4級化剤及び有機溶媒の沸点に依存するが、通常40～250℃、好ましくは50～200℃である。

【0037】本発明の方法において使用される原料化合物及び溶媒は、一般的に市販されており、本発明の方法はそれらを用いて実施することができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の方法を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例における純度分析はガスクロマトグラフィー（島津製作所製）及び高速液体クロマトグラフィー（東ソー社製）により分析した。

【0039】実施例1

200mlステンレス製オートクレーブに*N*-エチルエチレンジアミン61.7g、アセトニトリル31.6g、メタノール40.0g及び酢酸亜鉛7.0gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱し、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ*N*-エチルエチレンジアミン転化率は93%であり、1-エチル-2-メチルイミダゾリンの選択率は99%であった。

【0040】得られた1-エチル-2-メチルイミダゾリン反応溶液に、安定化ニッケル（日揮化学社製、N103B）3.2gを200mlのステンレス製オートクレーブに入れ、窒素置換した後、180℃に加熱して5時間反応を行った。反応中、発生する水素を内径1mmの配管を通して抜き出した。反応終了後、室温まで冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ1-エチル-2-メチルイミダゾリンの転化率90%、1-エチル-2-メチルイミダゾールの選択率は92%であった。

【0041】参考例1

200mlステンレス製オートクレーブにN-エチルエチレンジアミン61.7g、アセトニトリル31.6g、メタノール40.0g及び酸化銅(II)3.2gを入れ、窒素置換した後、200℃に加熱し、3時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところN-エチルエチレンジアミン転化率は70%であり、1-エチル-2-メチルイミダゾリンの選択率は98%であった。

【0042】参考例2

200mlステンレス製オートクレーブにN-エチルエチレンジアミン61.7g、アセトニトリル31.6g、メタノール40.0g及びメタンスルホン酸3.7gを入れ、窒素置換した後、180℃に加熱し、5時間反応した。反応終了後、これを冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析したところN-エチルエチレンジアミン転化率は91%であり、1-エチル-2-メチルイミダゾリンの選択率は98%であった。

【0043】実施例2

実施例1で得た1-エチル-2-メチルイミダゾール33.0g、炭酸ジメチル54.0g及びメタノール50gを200mlのステンレス製オートクレーブに入れ、窒素置換した後、135℃に加熱して7時間反応を行った。1-エチル-1,2-ジメチルイミダゾリウムモノメチル炭酸塩への転化率は94.0%であった。

【0044】実施例3

実施例1と同様な方法により合成した1-エチル-2-メチルイミダゾール33.0g及びアセトニトリル100gを200mlのステンレス製オートクレーブに仕込み、それに塩化メチル16.0gを供給しながら、50℃に加熱して5時間反応を行った。1-エチル-1,2-ジメチルイミダゾリウムクロライド塩への転化率は9

7.0%であった。

【0045】比較例1

200mlステンレス製オートクレーブに2-メチルイミダゾール24.6g、アセトニトリル75.0gを仕込み、それに塩化エチル20.3gを供給しながら70℃で4時間反応を行った。これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析をしたところ1-エチル-2-メチルイミダゾール50モル%、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムクロライド塩40モル%、2-メチルイミダゾール10モル%であった。

【0046】比較例2

水酸化ナトリウム12.0gを添加した以外は、比較例1と全く同じ方法で反応を行った。高速液体クロマトグラフィーで反応物の分析をしたところ1-エチル-2-メチルイミダゾール90モル%、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムクロライド塩5モル%、2-メチルイミダゾール5モル%であった。また、塩化ナトリウムが約16g副生した。

【0047】

【発明の効果】本発明の方法によれば、エポキシ硬化促進剤として利用されるN-置換イミダゾール化合物を、容易にかつ高収率で製造でき、本発明の方法は工業的に極めて有用である。

【0048】また、本発明の方法で得られたN-置換イミダゾール化合物は、そのN-置換基とは異なる置換基を有する4級化剤を用いて4級化することにより、非対称第4級イミダゾリウム塩を得ることができる。非対称第4級イミダゾリウム塩は特定のアニオン種を選定することにより電解質やイオン性液体として利用することができ、工業的に極めて有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.